(19)【発行国】日本国特許庁（ＪＰ）	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】公開特許公報（Ａ）	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】特開平１０－１７６２１	(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 17621
(43)【公開日】平成１０年（１９９８）１月２０日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1998 (1998) January 20 day
(54)【発明の名称】テトラフルオロエチレン共重合体	(54) [Title of Invention] TETRAFLUOROETHYLENE COPOLYMER
(51)【国際特許分類第６版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
C08F214/26　MKQ	C08F214/26　MKQ
216/14　MKZ	216/14　MKZ
【ＦＩ】	[FI]
C08F214/26　MKQ	C08F214/26　MKQ
216/14　MKZ	216/14　MKZ
【審査請求】未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】２	[Number of Claims] 2
【出願形態】ＯＬ	[Form of Application] OL
【全頁数】４	[Number of Pages in Document] 4
(21)【出願番号】特願平８－１７６８９７	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8 - 176897
(22)【出願日】平成８年（１９９６）７月５日	(22) [Application Date] 1996 (1996) July 5 day
(71)【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】０００００００４４	[Applicant Code] 000000044
【氏名又は名称】旭硝子株式会社	[Name] ASAHI GLASS CO. LTD. (DB 69-055-3888)
【住所又は居所】東京都千代田区丸の内２丁目１番２号	[Address] Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-1-2
(72)【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】高倉　輝夫	[Name] Takakura　Teruo
【住所又は居所】神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社中央研究所内	[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Kanagawa-ku Hazawa-cho 1150　Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-

(72)【発明者】

【氏名】船木　篤

【住所又は居所】神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社中央研究所内

(72)【発明者】

【氏名】酒井　直子

【住所又は居所】神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社中央研究所内

(74)【代理人】

【弁理士】

(57)【要約】

【課題】良好な成形加工性と溶融粘度の低下の少ない熱安定性を有するＰＦＡを提供する。

【解決手段】ＰＦＡ中、炭素数10^6個あたり末端基－$\mathrm{CH_2OH}$末端基が７～４０個、－ＣＯＦ末端基、－ＣＯＯＨ末端基および、－$\mathrm{CONH_2}$末端基が６個以下であるＰＦＡ。

【特許請求の範囲】

【請求項１】テトラフルオロエチレンと式１で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の少なくとも一種との共重合体であって、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位を１～１０重量%含み、共重合体中の－$\mathrm{CH_2OH}$末端基の数が炭素数10^6個あたり７～４０個であり、－ＣＯＦ末端基、－ＣＯＯＨ末端基および－$\mathrm{CONH_2}$末端基の数が炭素数10^6個あたりそれぞれ６個以下であり、３８０℃における下記容量流速が０．１～１００であるテトラフルオロエチレン共重合体。

容量流速：７ｋｇのピストン荷重下に内径２．１mm、長さ８mmのオリフィスを通して押出される共重合体の容量流速（mm^3／秒）である。

【化１】R^f－Ｏ－ＣＦ＝$\mathrm{CF_2}$　・・・式１、

3888) Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Funaki　Atsushi

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Kanagawa-ku Hazawa-cho 1150　Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Sakai　Naoko

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Kanagawa-ku Hazawa-cho 1150　Asahi Glass Co. Ltd. (DB 69-055-3888) Central Research Laboratory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Problem] PFA which possesses satisfactory molding property and thermal stability whosedecrease of melt viscosity is little is offered.

[Means of Solution] In PFA, carbon number 10_6 per endgroup -CH_2OH endgroup 7 to 40, PFA where the-COF endgroup , - COOH endgroup and - $CONH_2$ endgroup are 6 or fewer.

[Claim(s)]

[Claim 1] Being a copolymer of tetrafluoroethylene and at least one kind of perfluoro (alkyl vinyl ether) which isdisplayed with Formula 1, 1 to 10 weight % including polymerization unit which is basedon perfluoro (alkyl vinyl ether), quantity of -CH_2OH endgroup in copolymer is carbon number 10_6 per the7 to 40, quantity of -COF endgroup , - COOH endgroup and - $CONH_2$ endgroup carbon number 10_6 per isthe 6 or fewer respectively, tetrafluoroethylene copolymer where below-mentioned volume flow rate inthe 380 °C is 0.1 to 100.

Volume flow rate : It is a volume flow rate (mm_3/sec) of copolymer which extrusion is done under piston load ofthe 7 kg through orifice of internal diameter 2.1 mm and length 8 mm.

[Chemical Formula 1] Rf - O - CF=C F_2　*** Formula 1 ,

ただし、式１中、R_f は炭素数３～５のパーフルオロアルキル基。

【請求項２】テトラフルオロエチレン共重合体が、－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基の数が炭素数１０^{6}個あたり６個以下を含む共重合体と、－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基の数が炭素数１０^{6}個あたり１００～３００個含む共重合体を混合してなるものである請求項１のテトラフルオロエチレン共重合体。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、良好な加工性と熱安定性を有する溶融成形可能なテトラフルオロエチレン共重合体に関するものであり、さらには、高温で長時間放置しても溶融粘度や機械的物性の低下の少ないテトラフルオロエチレン共重合体に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】テトラフルオロエチレンとパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）との共重合体（以下、ＰＦＡという）は溶融成形可能なフッ素樹脂として知られており、チューブやパイプ、継手、容器、電線被覆などの成形品、コーティング、ライニング、中空成形品の材料として幅広く用いられている。

【０００３】ＰＦＡはその重合機構より、ＰＦＡの分子末端に－ＣＯＦ基が微量生成する。また、分子量調節剤としてメタノールを使用する場合、－ＣＨ$_2$ ＯＨ基が分子末端に生成する。これらの末端基は、熱的に不安定なため末端基が多量に存在すると成形時の発泡やフッ酸の発生の原因となり、不良成形品の生成や成形機の金型の腐食などを起すことが知られている。

【０００４】従来より、これらの不安定末端機を安定化する技術が検討されている。特公昭４６－２３２４５号公報には、パーフルオロカーボン重合体をフッ素ラジカル源と密に接触させ、末端基を安定化する方法が提案されている。

【０００５】特開昭６１－９８７０９号公報には、ＰＦＡ中の－ＣＯＦ末端基および－ＣＯＯＨ末端基の少なくとも５０％を－ＣＯＮＨ$_2$ 末端基に転換されるのに充分な時間、ＰＦＡとアンモニアまたはアンモニアを生成しうる窒素化合物とを接触させて、熱的に安定で－ＣＨ$_2$ ＯＨ基を炭素数１０^6 個あたり少なくとも１５個有する

However, in Formula 1, as for Rf perfluoroalkyl group of carbon number 3 to 5.

[Claim 2] Tetrafluoroethylene copolymer, quantity of -CH_2OH endgroup carbon number 106 per quantity of copolymerand -CH_2OH endgroup which include 6 or fewer carbon number 106 per 100 to 300 mixingthe copolymer which is included, tetrafluoroethylene copolymer of Claim 1 which is somethingwhich becomes.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention is something regarding satisfactory fabricability and melt moldable tetrafluoroethylene copolymerwhich possesses thermal stability, furthermore, lengthy standing doing with the high temperature, is something regarding tetrafluoroethylene copolymer whose decrease of melt viscosityand mechanical property is little.

[0002]

[Prior Art] Copolymer (Below , PFA you call) of tetrafluoroethylene and perfluoro (alkyl vinyl ether) is known as melt moldable fluororesin, thewidely is used as material of tube and pipe , joint , the container , electric cable coating or other molded article , coating , lining and hollow molded article.

[0003] From polymerization mechanism, -COF group trace amount forms PFA in molecule end ofthe PFA. In addition, when methanol is used as molecular weight regulator, -CH_2OH group forms inthe molecule end. These endgroup, in thermal because of unstable when endgroup existsin large amount, become cause of occurrence of foaming and fluoroacidwhen forming, it is known that formation of defective molding and corrosionetc of mold of molding machine are caused.

[0004] Technology which from until recently, these unstable end machines isstabilized is examined. perfluorocarbon polymer contacting with fluorine radical source densely, method which isstabilized has been proposed endgroup to Japan Examined Patent Publication Sho 46 - 23245 disclosure .

[0005] Although -COF endgroup and - COOH endgroup in PFA 50 % is convertedto - $CONH_2$ endgroup at least, satisfactory time, method which produces PFAwhich contacting, in thermal -CH_2OH group carbon number 106 per 15possesses with PFA and nitrogen compound which can form ammonia or theammonia at least in stability is disclosed in

ＰＦＡを製造する方法が開示されている。|

Japan Unexamined Patent Publication Showa 61 - 98709 disclosure .

【０００６】また、特公平４－８３号公報には、ＰＦＡの－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基、－ＣＯＮＨ$_2$ 末端基、－ＣＯＦ末端基が炭素数１０^6 個あたり６個より少ないペレット状粒子の製造方法について、また、特公平７－３０１３４号公報には、水性重合媒体中で調製したＰＦＡのグラニュールの製造方法について、フッ素ガスと接触させて不安定末端基を減少させる方法が提案されている。

[0006] In addition, in Japan Examined Patent Publication Hei 4 - 83 disclosure , $-CH_2OH$ endgroup of PFA, - $CONH_2$ endgroup and the-COF endgroup carbon number 10_6 per concerning manufacturing method of pellet particle which is lessthan 6, in addition, contacting with fluorine gas concerning themanufacturing method of granule of PFA which is manufactured in aqueous polymerization medium,the method which decreases unstable endgroup is proposed to Japan Examined Patent Publication Hei 7 - 30134 disclosure .

【０００７】特開平４－２０５０７号公報では、フッ素ガスと接触させて－ＣＯＦ末端基および－ＣＯＯＨ末端基の合計数を炭素数１０^6 個あたり７～４０個にし、ついでアンモニアガスと接触させることにより－ＣＯＦ末端基を完全に－ＣＯＮＨ$_2$ 末端基に変換する方法が提案されている。

[0007] With Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 20 507 disclosure, contacting with fluorine gas, carbon number 10_6 per it does thetotal number of -COF endgroup and - COOH endgroup in 7 to 40, method whichconverts -COF endgroup to - $CONH_2$ endgroup completely by next contacting with theammonia gas is proposed.

【０００８】しかし、本発明者らは、－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基、－ＣＯＦ末端基、－ＣＯＯＨ末端基を炭素数１０^6 個に対してそれぞれ６個より少ないＰＦＡは、高温の溶融状態に長時間保持すると、分子の切断に由来すると考えられる溶融粘度低下が起こり、成形品の機械物性が低下してしまうという問題点があることを見出した。

[0008] But, as for these inventors, $-CH_2OH$ endgroup , -COF e ndgroup and - COOH endgroup as for thePFA which is less than respective 6 vis-a-vis carbon number 10_6 ,when lengthy hold it does in molten state of high temperature, melt viscosity decreasewhich is thought that it derives in cutting of molecule, to happen,the fact that it is problem that mechnical property of molded article decreases,was discovered.

【０００９】

[0009]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、熱的に安定で、上記の高温の溶融状態に長時間保持しても溶融粘度低下が起こらないＰＦＡを提供する。

[Problems to be Solved by the Invention] This invention, in th ermal in stability, lengthy hold doing in molten state ofthe above-mentioned high temperature, offers PFA where melt viscosity decrease doesnot happen.

【００１０】

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明は、テトラフルオロエチレンと式１で表されるパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の少なくとも一種との共重合体であって、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位を１～１０重量％含み、共重合体中の－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基の数が炭素数１０^6 個あたり７～４０個であり、－ＣＯＦ末端基、－ＣＯＯＨ末端基および－ＣＯＮＨ$_2$ 末端基の数が炭素数１０^6 個あたりそれぞれ６個以下であり、３８０℃における容量流速が０．１～１００であるテトラフルオロエチレン共重合体に関する。

[Means to Solve the Problems] As for this invention, being a co polymer of tetrafluoroethylene and at least one kind of theperfluoro (alkyl vinyl ether) which is displayed with Formula 1, 1 to 10 weight % including polymerization unitwhich is based on perfluoro (alkyl vinyl ether), quantity of $-CH_2OH$ endgroup in copolymer is thecarbon number 10_6 per 7 to 40, quantity of -COF endgroup , - COOH endgroup and - $CONH_2$ endgroupthe carbon number 10_6 per is 6 or fewer respectively, it regards tetrafluoroethylene copolymer wherethe volume flow rate in 380 °C is 0.1 to 100.

【００１１】

[0011]

【化２】$R^f-O-CF=CF_2$　・・・式１、

[Chemical Formula 2] Rf - O - CF=C F2 * * * Formula 1 ,

ただし、式１中、R^f は炭素数３～５のパーフルオロアルキル基である。

【００１２】ＰＦＡの製造法として、パーフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、二酸化炭素などを溶媒とした溶液重合法または、水とパーフルオロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン、二酸化炭素などを溶媒とした懸濁重合法のいずれも採用できる。重合は、溶液重合、懸濁重合ともに、溶媒、テトラフルオロエチレン、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）の原料モノマー、連鎖移動剤、場合によってはその他の添加剤を重合反応器に添加され行われる。

【００１３】本発明における－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基を有するＰＦＡを製造するために、連鎖移動剤としてメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類が用いられ、得られるＰＦＡの熱安定性などの点からメタノールを用いることが好ましい。

【００１４】重合開始剤としては、通常のラジカル重合で用いられているものを使用できるが、得られるＰＦＡの安定性の点からフッ素系の過酸化物が好ましい。

【００１５】メタノールを連鎖移動剤に用いて得られたＰＦＡは、－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基が炭素数１０^6 個あたり１００～３００個存在する。このＰＦＡを成形するとき、ＰＦＡ中の－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基が分解し、成形物中に発泡が生成する原因になるが、高温に溶融した状態で長時間保持してもＰＦＡの溶融粘度がむしろ高くなり、得られる成形品の機械物性は向上する。

【００１６】その理由として、分解した－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基の一部分は末端基どうしが反応して結合すると推測される。したがって、成形中に発泡の生じない程度の－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基を有したＰＦＡは、高温に溶融した状態で長時間保持しても溶融粘度の低下が抑えられると考えられる。

【００１７】ＰＦＡ中の－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基の数は、炭素数１０^6 個あたり７～４０個であり、特に７～１４個であることが好ましい。７個未満では高温に溶融した状態で長時間保持すると溶融粘度が低下してしまい、４０個超では成形時の発泡の原因になる。

【００１８】また、－ＣＯＦ末端基、－ＣＯＯＨ末端基

However, in Formula 1, Rf is perfluoroalkyl group of carbon number 3 to 5.

[0012] As production method of PFA, in each case of suspension polymerization method which designatesthe solution polymerization method or water and perfluorocarbon , chlorofluorocarbon , hydrochlorofluorocarbon and the carbon dioxide etc which designate perfluorocarbon , chlorofluorocarbon , hydrofluorocarbon , hydrochlorofluorocarbon and carbon dioxide etc as solvent as solvent you can adopt. polymerization is added other additive by polymerization reactor boththe solution polymerization and suspension polymerization, starting material monomer of solvent , tetrafluoroethylene and the perfluoro (alkyl vinyl ether), chain transfer agent , depending upon in case and is done.

[0013] In order to produce PFA which possesses -CH2OH endgroup in this invention,it can use methanol , ethanol and propanol or other alcohols as chain transfer agent, it is desirable to use methanol from thermal stability or other point of PFAwhich is acquired.

[0014] As polymerization initiator, those which are used with conventional radical polymerization can be used, but the peroxide of fluorine type is desirable from point of stabilityof PFA which is acquired.

[0015] Using methanol for chain transfer agent, as for PFA which it acquires, the-CH2OH endgroup exists carbon number 106 per 100 to 300. When forming, -CH2OH endgroup in PFA disassembles this PFA, becomesthe cause which foaming forms in molded article, but lengthy hold doing withthe state which is melted in high temperature, melt viscosity of PFA becomesrather high, mechnical property of molded article which is acquiredimproves.

[0016] As reason, one part of -CH2OH endgroup which was disassembled endgroupreacting, is presumed that it connects. Therefore, while forming PFA which possesses -CH2OH endgroup of theextent which foaming does not occur, lengthy hold doing with statewhich is melted in high temperature, it is thought that you can hold down thedecrease of melt viscosity.

[0017] It is desirable quantity of -CH2OH endgroup in PFA to be, carbon number 106 per 7 to 40 to be especially 7 to 1 4. When under 7 lengthy hold it does with state which is meltedin high temperature, melt viscosity decreases, 40 becomes cause offoaming at time of super with formation.

[0018] In addition, -COF endgroup , - COOH endgroup and -

および－ＣＯＮＨ$_2$ 末端基は熱的に不安定であり発砲の原因となるが、上記のように末端基どうしが反応しないため、これらの末端基の数が炭素数１０^6 個あたりそれぞれ６個である。

【００１９】メタノールを連鎖移動剤に用いて得られるＰＦＡをフッ素化することにより所望の－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基の数とすることは、－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基がまず－ＣＯＦに変化して－ＣＯＦ末端基の数が異常に増えてしまうため好ましくない。

【００２０】本発明のＰＦＡは、－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基が炭素数１０^6 個あたり６個以下のフッ素化されたＰＦＡと、メタノールを連鎖移動剤に用いて得られる－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基を１００～３００個有するＰＦＡをブレンドして均一に混合した後、好ましくはペレット化することにより得られる。

【００２１】ブレンドは、通常の固体の混合機、たとえば、櫂型混合機、容器回転型混合機などを使用できる。

【００２２】本発明のＰＦＡ中のパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）に基づく重合単位は１～１０重量％である。１重量％未満では溶融成形が困難となり、１０重量％超ではテトラフルオロエチレン重合体の優れた特性が損なわれる。

【００２３】また、本発明のＰＦＡの容量流速は、０．１～１００である。０．１未満では高分子量ＰＦＡとなり溶融成形性が低下し、１００超では低分子量ＰＦＡとなり機械的特性が著しく低下する。

【００２４】

【実施例】

［末端基の分析］ＰＦＡ粉末を３４０℃、２０分間圧縮成形して厚さ０．２５～０．３ｍｍのフィルムを赤外吸収スペクトル分析し、含有量既知のフィルムの赤外吸収スペクトルと比較して末端基の種類を決定し、その差スペクトルより末端基の個数を算出した。この分析法は、特公平４－８３号公報に記載されている。

【００２５】［容量流速の測定］溶融粘度の目安として、容量流速を採用した。測定方法は、島津製作所製高下式フローテスターを用い、ＰＦＡを内径１１．３ｍｍのシリンダーに入れ、温度３８０℃で５分間保った後、７ｋｇのピストン荷重下に内径２．１ｍｍ、長さ８ｍｍのオリフィスを通して押出した押出速度（ｍｍ^3 ／ｓｅｃ

CONH2 endgroup are unstable in thethermal and it becomes cause of firing, but as description abovebecause endgroup does not react, quantity of these endgroup thecarbon number 106 per is 6 respectively.

[0019] Using methanol for chain transfer agent, to make quantity of desired-CH2OH endgroup, by thefluorination doing PFA which is acquired, -CH2OH endgroup , changing first inthe -COF, it is not desirable because quantity of -COF endgroup increasesto fault.

[0020] PFA of this invention, -CH2OH endgroup carbon number 106 per fluorination of 6 or fewerusing PFA and methanol which are done for chain transfer agent, PFAwhich 100 to 300 it possesses -CH2OH endgroup which is acquired blending,after mixing to uniform, is acquired by preferably pelletizing doing.

[0021] Blend, mixer of conventional solid, can use for example vane shape mixer and container rotating type mixer etc.

[0022] Polymerization unit which is based on perfluoro (alkyl vinyl ether) in PFA of this invention is the1 to 10 weight%. Under 1 wt% melt molding becomes difficult, with 10 weight % over characteristicwhere tetrafluoroethylene polymer is superior is impaired.

[0023] In addition, volume flow rate of PFA of this invention is 0.1 to 100. Under 0.1 it becomes high molecular weight PFA and melt forming property decreases, becomesthe 100 super with low molecular weight PFA and mechanical property decreases considerably.

[0024]

[Working Example(s)]

[Analysis of endgroup] 340 °C and 2 0 min compression molding doing PFA powder, infrared absorption spectroscopy it did film ofthe thickness 0.25 to 0.3 mm, it decided types of endgroup by comparison with theinfrared absorption spectrum of content known film, calculated number of endgroup fromthe difference spectrum. This analysis method is stated in Japan Examined Patent Publication Hei 4 - 83 disclosure.

[0025] [Measurement of volume flow rate] As criterion of melt viscosity, volume flow rate was adopted. measurement method inserted PFA in cylinder of internal diameter 11.3 mm making use ofthe Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747) make Mooney type flow tester, 5 min after maintaining with temperature 380 °C, theextrusion is designated extrusion rate

）を容量流速とした。容量流速が大きいほど溶融粘度が低い。

【００２６】［実施例１］水４３７２ｇ、トリクロロトリフルオロエタン２７１９ｇ、メタノール５０５ｇ、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）２８６ｇ、テラフルオロエチレン７４７ｇを反応器に仕込み、反応器の内温を５０℃に昇温した。圧力は１３．２ｋｇ／ｃｍ^{2}であった。

【００２７】重合開始剤としてジ（パーフルオロブチリル）パーオキシドのトリクロロトリフルオロエタン１％溶液を仕込み重合を開始させた。重合の開始とともに低下する圧力を一定になるようにテトラフルオロエチレンを後添加した。重合開始剤は、重合速度が一定になるように断続的に合計１８ｇ仕込んだ。テトラフルオロエチレンの仕込み量が１１４０ｇで重合を停止した。

【００２８】得られたスラリー状のＰＦＡに、水５０００ｇを加え、撹拌しながら温度を７０℃まで上げ、トリクロロトリフルオロエタンを留去するとともにＰＦＡを造粒し、直径３ｍｍのビーズ１１７０ｇを得た。

【００２９】得られたＰＦＡは、（テトラフルオロエチレンに基づく重合単位）／（パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）に基づく重合単位）の組成が９８．１／１．５（モル比）であり、容量流速が１７．０であった。また、存在する末端基は、－ＣＨ$_2$ ＯＨおよび－ＣＯＦであり、炭素数１０^6 個あたり、－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基は２２０個、－ＣＯＦ末端基は２個であった。このビーズ状ＰＦＡを以下、重合上りＰＦＡという。

【００３０】４リットルの反応器に重合上りＰＦＡ１ｋｇを仕込み、密閉し、窒素ガスで充分に置換脱気し、フッ素ガス／窒素ガス組成が２０／８０（モル比）の混合ガスの圧力２ｋｇ／ｃｍ^2、温度２３０℃の条件に４時間保った。フッ素化反応終了後、室温まで冷却し、未反応ガスをパージし、オートクレーブ内を充分窒素置換したのち中のＰＦＡ（以下、フッ素化ＰＦＡという）を得た。このフッ素化ＰＦＡの容量流速は１６．６であった。炭素数１０^6 個あたりの－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基は存在せず、－ＣＯＦ末端基は１個以下であった。

【００３１】重合上りＰＦＡ１重量部に対してフッ素化ＰＦＡ２０重量部の割合でビーズの状態でブレンドし、径３０ｍｍの単軸押出機を用いてペレット化した。得られたペレットは－ＣＨ$_2$ ＯＨ末端基が１１個、－ＣＯＦ末端基が１個以下であった。このペレットを３４０℃、３０分間オーブンにいれて、発泡および容量流速の変化について試験を行った。発泡の度合いは少なく、容量流

(mm /s) as volume flow rate under piston load of the7 kg through orifice of internal diameter 2.1 mm and length 8 mm. When volume flow rate is large, melt viscosity is low.

[0026] [Working Example 1] Water 4372g, trichlorotrifluoroethane 2719g, methanol 505g and perfluoro (propyl vinyl ether)286g, tera- fluoro ethylene 747gwas inserted in reactor , internal temperature of reactor temperature rise was donein 50 °C. pressure was 13.2 kg/cm^2 .

[0027] Trichlorotrifluoroethane 1 % solution of di (perfluoro butyryl) peroxide was inserted and as polymerization initiator thepolymerization was started. In order with start of polymerization pressure whichdecreases to become fixed, tetrafluoroethylene postaddition was done. In order for polymerization rate to become fixed, total 18g you inserted the polymerization initiator, in discontinuous. input amount of tetrafluoroethylene being 1140g, polymerization wasstopped.

[0028] While in PFA of slurry which it acquires, agitating includingthe water 5000g, as it increases temperature to 70 °C, removes the trichlorotrifluoroethane PFA granulating was done, beads 1170g of diameter 3 mm wasacquired.

[0029] As for PFA which it acquires, (It is based on tetrafluoroethylene polymerization unit) / composition of (It is based on perfluoro (propyl vinyl ether) polymerization unit) was the98. 1/1.5(mole ratio), volume flow rate was 17.0. In addition, endgroup which exists was -CH$_2$OH and - COF, the carbon number 10^6 per, as for -CH$_2$OH endgroup 220, as for -COF endgroup was 2. This beads PFA below, is called polymerization rising PFA.

[0030] You inserted polymerization rising PFA1 kg in reactor of the4 liter, closed airtight, with nitrogen gas substitution outgassing did inthe satisfactory, fluorine gas / nitrogen gas composition pressure 2 kg/cm^2 of mixed gas of 20/80(mole ratio), 4 hoursmaintained at condition of temperature 230 °C. After fluorination reaction ending, it cooled to room temperature, purge did unreacted gas,the satisfactory nitrogen substitution after doing, inside autoclave it acquired PFA (Below , fluorination PFA you call) in. volume flow rate of this fluorination PFA was 16.6. carbon number 10^6 per -CH$_2$OH endgroup did not exist, -COF endgroup was 1 or less.

[0031] At ratio of fluorination PFA20 parts by weight blending with state of beads vis-a-visthe polymerization rising PFA 1 part by weight, pelletizing it did making use of thesingle screw extruder of diameter 30 mm. as for pellet which is acquired -CH$_2$OH endgroup 1 1 andthe -COF endgroup was 1 or less. Inserting this pellet in 340 °C and 3 0 min oven , it tested concerning foaming and change of volume flow rate. extent of

速の変化は－１％であった。

【００３２】［実施例２］重合上りＰＦＡ１重量部に対してフッ素化ＰＦＡ１０重量部の割合でビーズの状態でブレンドし、実施例１と同様にしてペレット化した。得られたペレットは、－ＣＨ$_2$ＯＨ末端基が１７個、－ＣＯＦ末端基が１個以下であった。このペレットを実施例１と同様に３４０℃、３０分間オーブンにいれて、発泡および容量流速の変化について試験を行った。発泡の度合いは少なく、容量流速溶融粘度の変化は－３％であった。

【００３３】［比較例１］重合上りＰＦＡの発泡および溶融粘度の変化について試験を実施例１と同様に行った結果、発泡の度合いは大きく、容量流速の変化は－３５％であった。

【００３４】［比較例２］実施例１のフッ素化ＰＦＡの発泡および溶融粘度の変化について試験を実施例１と同様に行った結果、発泡の度合いは少なく、容量流速の変化は＋２０％であった。

【００３５】

【発明の効果】炭素数１０^{6}個あたり－ＣＨ$_2$ＯＨ末端基が７～４０個、－ＣＯＦ末端基、－ＣＯＯＨ末端基および、－ＣＯＮＨ$_2$末端基がそれぞれ６個以下であるＰＦＡは、高温時の溶融状態において発泡がなく、溶融粘度や機械的物性の低下の少ない効果を有する。

foaming was little, change of volume flow rate was the- 1 %.

[0032] [Working Example 2] At ratio of fluorination PFA10 parts by weight blending with state of beads vis-a-visthe polymerization rising PFA 1 part by weight, pelletizing it did to similar to the Working Example 1. as for pellet which is acquired, -CH$_2$OH endgroup 1 7 andthe -COF endgroup was 1 or less. Inserting this pellet in 340 °C and 3 0 min oven in same way as theWorking Example 1, it tested concerning foaming and change of volume flow rate. extent of foaming was little, change of volume flow rate melt viscosity was the- 3 %.

[0033] [Comparative Example 1] Test extent of result and foaming which were done in sameway as Working Example 1 was large concerning foaming of polymerizationrising PFA and changing of melt viscosity, change of volume flow rate was the - 35 %.

[0034] [Comparative Example 2] Test extent of result and foaming which were done in sameway as Working Example 1 was little concerning foaming of fluorination PFA of theWorking Example 1 and changing of melt viscosity, change of volume flow rate was +2 0 %.

[0035]

[Effects of the Invention] Carbon number 10^6 per -CH$_2$OH endgroup 7 to 40, -COF endgroup , - COOH endgroup or - CONH$_2$ endgrouprespectively as for PFA which is a 6 or fewer, is not foaming in themolten state at time of high temperature, it possesses effect whose decreaseof melt viscosity and mechanical property is little.